

LITHIUM SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP9330719
Publication date: 1997-12-22
Inventor(s): FUJIMOTO HIROYUKI; SUNAKAWA TAKUYA; WATANABE HIROSHI; NOMA TOSHIYUKI; NISHIO KOJI
Applicant(s):: SANYO ELECTRIC CO LTD
Requested Patent: ☐ JP9330719
Application Number: JP19960172984 19960611
Priority Number (s):
IPC Classification: H01M4/58 ; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery in which the battery characteristic is hardly reduced after storage when a charged battery is stored at high temperature by adding a prescribed transition metal oxide to a lithium-transition metal composite oxide as positive electrode active material to suppress the oxidation decomposition of the solvent of nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: This lithium secondary battery has a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte, the positive electrode contains a lithium-transition metal composite oxide as active material, the negative electrode contains a material capable of electrochemically storing and releasing lithium ions or lithium metal as active material. To the lithium-transition metal composite oxide which is the active material of the positive electrode, at least one transition metal oxide selected from FeOb , CoOc , MnOa , NiOe , TiOf and the like is added. The drawing shows the capacity residual factor, taking the volume residual ration (%) as the ordinate and the addition quantity ratio (wt.%) of transition metal oxide to lithium-transition metal composite oxide as the abscissa.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(11)特許出願公開番号

特開平9-330719

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

H O 1 M 4/58
10/40

H O I M 4/58
10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 10 頁)

(21)出題番号

特願平8-172984

(22) 出題目

平成8年(1996)6月11日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 藤本 洋行

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)發明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

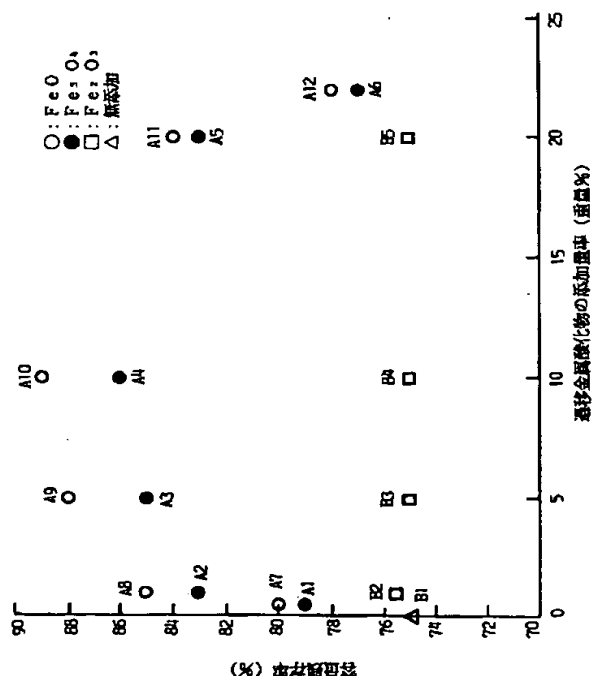
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【解決手段】正極活物質としてのリチウム-遷移金属複合酸化物に、 FeO_b ($0 < b < 1.35$)、 CoO_c ($0 < c < 1.35$)、 MnO_d ($0 < d < 1.35$)、 NiO_e ($0 < e < 1.1$)、 TiO_f ($0 < f < 2.0$)、 VO_g ($0 < g < 2.1$)、 CrO_h ($0 < h < 2.6$) 及び CuO_i ($0 < i < 1.35$) よりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属酸化物が添加されている。

【効果】本発明電池は、添加せる遷移金属酸化物が非水電解液の溶媒の酸化分解を抑制するので、充電状態の電池を高温で保存した場合に保存後に電池特性が低下しにくい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム-遷移金属複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池であって、前記リチウム-遷移金属複合酸化物に、 FeO_b ($0 < b < 1.35$)、 CoO_c ($0 < c < 1.35$)、 MnO_d ($0 < d < 1.35$)、 NiO_e ($0 < e < 1.1$)、 TiO_f ($0 < f < 2.0$)、 VO_g ($0 < g < 2.1$)、 CrO_h ($0 < h < 2.6$)及び CuO_i ($0 < i < 1.35$)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属酸化物が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、式： Li_xMO_y ($0 < x < 1.1$ 、 $1.9 < y < 2.2$ 、Mは実質的にNi、Co、Fe及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移元素）で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記遷移金属酸化物が、酸化第一鉄(FeO)、四酸化三鉄(Fe_3O_4)、酸化コバルト(II)(CoO)、三酸化二バナジウム(V_2O_3)、酸化第一銅(Cu_2O)、一酸化チタン(TiO)、酸化マンガ(II)(MnO)、四酸化三マンガ(II)(Mn_3O_4)及び酸化クロム(II)(CrO)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属酸化物である請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記遷移金属酸化物が、前記リチウム-遷移金属複合酸化物に対して1~20重量%添加されている請求項1~3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム-遷移金属複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは充電状態の電池を高温で保存した場合に電池特性の劣化が起こりにくいリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の正極活物質としては、高電圧化・高エネルギー密度化を可能ならしめるリチウム-遷移金属複合酸化物がよく知られている。

【0003】しかしながら、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質に使用したリチウム二次電池では、充電状態の電池を高温で保存すると、リチウム-遷移金属複合酸化物中の酸素が放出され、放出された酸素と非水電解液の溶媒とが反応して非水電解液の溶媒が酸分解

する。そして、この分解時に発生するガスや分解生成物により正極活物質粒子(リチウム-遷移金属複合酸化物粒子)の表面が覆われ、電池の内部抵抗が上昇したり、保存後の充放電容量が低下したりする。

【0004】このように充電状態の電池を高温で保存した後の電池特性が低下する原因としては、溶媒の酸化分解以外に、リチウム-遷移金属複合酸化物中に残留するアルカリ(合成原料に使用した LiOH など)や水分が挙げられる。

【0005】アルカリや水分に起因する電池特性の低下を抑制したリチウム二次電池としては、正極活物質(LiCoO_2)に固体酸(SiO_2 、 Al_2O_3 など)を添加して正極活物質中の残留アルカリや残留水分を除去したものが提案されている(特開平4-355056号公報)。

【0006】しかしながら、充電状態の電池を高温で保存した後の電池特性の低下は、溶媒の酸化分解に起因するところが大きいために、残留アルカリや残留水分を除去する方法では、保存後の電池特性の低下を十分に抑制することはできないことが分かった。

【0007】したがって、本発明は、充電状態の電池を高温で保存した場合に、電池特性の劣化が起こりにくいリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)は、リチウム-遷移金属複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池であって、前記リチウム-遷移金属複合酸化物に、 FeO_b ($0 < b < 1.35$)、 CoO_c ($0 < c < 1.35$)、 MnO_d ($0 < d < 1.35$)、 NiO_e ($0 < e < 1.1$)、 TiO_f ($0 < f < 2.0$)、 VO_g ($0 < g < 2.1$)、 CrO_h ($0 < h < 2.6$)及び CuO_i ($0 < i < 1.35$)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属酸化物が添加されていることを特徴とする。

【0009】リチウム-遷移金属複合酸化物としては、式： Li_xMO_y ($0 < x < 1.1$ 、 $1.9 < y < 2.2$ 、Mは実質的にNi、Co、Fe及びMnよりなる群から選ばれた少なくとも一種の遷移元素）で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物が例示され、その具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 が挙げられる。

【0010】遷移金属酸化物の具体例としては、酸化第一鉄(FeO)、四酸化三鉄(Fe_3O_4)、酸化コバルト(II)(CoO)、三酸化二バナジウム(V_2O_3)、酸化第一銅(Cu_2O)、一酸化チタン(TiO)、酸化マンガ(II)(MnO)、四酸化三マンガ(II)(Mn_3O_4)、酸化クロム(II)(CrO)が例示さ

れる。これらの遷移金属酸化物は、一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0011】遷移金属酸化物が比較的酸化数の低いものに限定されるのは、酸化数の高いものではリチウム-遷移金属複合酸化物から放出された酸素との反応が十分に起こらず、放出された酸素と非水電解液の溶媒との反応が主に起こるため、溶媒の酸化分解を有効に抑制することができないからである。

【0012】遷移金属酸化物の好適な添加量は、リチウム-遷移金属複合酸化物に対して1~20重量%である。遷移金属酸化物の添加量が1重量%未満の場合は添加量が過少なために溶媒の酸化分解を抑制する効果が十分に発現されず、一方同添加量が20重量%を超えた場合は、電導度の低い多量の遷移金属酸化物の存在により正極の電子伝導性が低下するとともに、正極活物質粒子間の接触面積の減少によりリチウムイオンの拡散が阻害される結果、放電容量が減少する。

【0013】負極の活物質は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムである。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、リチウム合金（リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金など）及び炭素材料（黒鉛、コークス、有機物焼成体など）が例示される。

【0014】非水電解液の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiSO}_2(\text{CF}_3)_3$ が例示され、また非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル及びこれらの混合物が例示される。

【0015】正極活物質たるリチウム-遷移金属複合酸化物に比較的低酸化数の遷移金属酸化物が添加されている本発明電池では、充電状態の電池を高温で保存した場合に、添加せる遷移金属酸化物がダミー（還元剤）となってリチウム-遷移金属複合酸化物から放出された酸素と反応するので、溶媒の酸化分解が起こりにくい。而して、充電状態のこの種の電池を高温で保存した場合の保存後の電池特性の低下は、溶媒の酸化分解に原因するところが大きいので、本発明によればこれが有効に抑制される。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0017】（実施例1~6）

〔正極の作製〕リチウム原料〔水酸化リチウム（ LiOH ）〕とニッケル原料〔水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）〕とコバルト原料〔水酸化コバルト（ $\text{Co}(\text{OH})_2$ ）〕とをモル比2:1:1で混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間焼成して、式： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物を得た。次いで、このリチウム-遷移金属複合酸化物を、石川式らいかい乳鉢を用いて粉碎して、平均粒径約5 μm の正極活物質粉末を得た。

【0018】次いで、この正極活物質粉末に四酸化三鉄（ Fe_2O_3 ）を0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加して合剤粉末を作製し、各合剤粉末90重量部と、導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部と、PVDf（ポリフッ化ビニリデン）5重量部の5重量%NMP（N-メチル-2-ピロリドン）溶液とを混練してスラリーを調製し、これらのスラリーをドクターブレード法により正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、真空下にて150°Cで2時間加熱処理し、圧延して、帯状の正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕天然黒鉛粉末（ $L_c > 1000\text{\AA}$ 、 $d_{002} = 3.35\text{\AA}$ ）95重量部とPVDf 5重量部の5重量%NMP溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法により負極集電体としての銅箔の両面に塗布し、真空下にて150°Cで2時間加熱処理し、圧延して、帯状の負極を作製した。

【0020】〔リチウム二次電池の作製〕上記の、各正極及び負極を用いて、正極容量が負極容量よりも小さいAAサイズの円筒形のリチウム二次電池A1~A6を作製した。なお、セパレータとしてポリプロピレン製の微多孔膜を、非水電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に LiPF_6 を1モル/リットル溶かしたものを、それぞれ使用した。

【0021】（比較例1）正極の作製において、四酸化三鉄をリチウム-遷移金属複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ）に添加しなかったこと以外は実施例1~6と同様にして、比較電池B1を作製した。

【0022】（実施例7~12）正極の作製において、四酸化三鉄に代えて酸化第一鉄（ FeO ）をリチウム-遷移金属複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ）に0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加したこと以外は実施例1~6

と同様にして、リチウム二次電池A7～A12を作製した。

【0023】(比較例2～5)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて三酸化二鉄(Fe_2O_3)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に1重量%、5重量%、10重量%又は20重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、比較電池B2～B5を作製した。

【0024】(実施例13～18)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて酸化マンガン(II)(MnO)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、リチウム二次電池A13～A18を作製した。

【0025】(実施例19～24)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて四酸化三マンガ(Mn_3O_4)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、リチウム二次電池A19～A24を作製した。

【0026】(比較例6～9)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて二酸化マンガ(MnO_2)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に1重量%、5重量%、10重量%又は20重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、比較電池B6～B9を作製した。

【0027】(実施例25～30)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて酸化コバルト(II)(CoO)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、リチウム二次電池A25～A30を作製した。

【0028】(実施例31～36)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて一酸化チタン(TiO)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、リチウム二次電池A31～A36を作製した。

【0029】(比較例10～13)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて二酸化マンガ(TiO_2)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に1重量%、5重量%、10重量%又は20重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、比較電池B10～B13を作製した。

【0030】(実施例37～42)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて酸化クロム(CrO)をリチウ

ム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、リチウム二次電池A37～A42を作製した。

【0031】(実施例43～48)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて酸化第一銅(Cu_2O)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、リチウム二次電池A43～A48を作製した。

【0032】(比較例14～17)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて酸化第二銅(CuO)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に1重量%、5重量%、10重量%又は20重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、比較電池B14～B17を作製した。

【0033】(実施例49～54)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて三酸化二バナジウム(V_2O_3)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、順にリチウム二次電池A49～A54を作製した。

【0034】(比較例18～21)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて五酸化バナジウム(V_2O_5)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に1重量%、5重量%、10重量%又は20重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、比較電池B18～B21を作製した。

【0035】(実施例55～60)正極の作製において、四酸化三鉄に代えて酸化ニッケル(NiO)をリチウム-遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%又は22重量%添加したこと以外は実施例1～6と同様にして、順にリチウム二次電池A55～A60を作製した。

【0036】〈各電池の充電保存特性〉各電池を、室温(25°C)にて、200mAで4.2Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存前の内部抵抗R1及び放電容量C1を求めた。次いで、これらの放電後の各電池を、200mAで4.2Vまで充電し、60°Cで20日間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存後の内部抵抗R2及び放電容量C2を求めた。保存前の放電容量C1及び保存後の放電容量C2の各値から、下式に基づき、容量残存率を算出した。

【0037】

$$\text{容量残存率}(\%) = (C2/C1) \times 100$$

【0038】各電池の保存前の内部抵抗R1及び保存後の内部抵抗R2を表1～表8に、また各電池の容量残存率を図1～図4に、それぞれ示す。図1～図4は、いずれも縦軸に容量残存率(%)を、横軸にリチウム遷移金属複合酸化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)に対する

遷移金属酸化物の添加量率(重量%)を、それぞれとって示した直交軸座標グラフである。

【0039】

【表1】

電池	遷移金属酸化物	遷移金属酸化物の添加%	保存前の内部抵抗(mΩ)	保存後の内部抵抗(mΩ)
A1	Fe_3O_4	0.5	150	249
A2	Fe_3O_4	1	153	220
A3	Fe_3O_4	5	152	213
A4	Fe_3O_4	10	154	210
A5	Fe_3O_4	20	156	221
A6	Fe_3O_4	22	155	250
A7	FeO	0.5	152	242
A8	FeO	1	153	215
A9	FeO	5	153	210
A10	FeO	10	155	208
A11	FeO	20	154	213
A12	FeO	22	157	248
B1	——	無添加	150	315
B2	Fe_2O_3	1	153	317
B3	Fe_2O_3	5	155	319
B4	Fe_2O_3	10	156	318
B5	Fe_2O_3	20	158	320

【0040】

【表2】

電池	遷移金属酸化物	遷移金属酸化物の添加%	保存前の内部抵抗 (mΩ)	保存後の内部抵抗 (mΩ)
A 13	MnO	0.5	151	255
A 14	MnO	1	153	222
A 15	MnO	5	154	218
A 16	MnO	10	156	213
A 17	MnO	20	156	219
A 18	MnO	22	158	257
A 19	Mn ₂ O ₄	0.5	153	262
A 20	Mn ₂ O ₄	1	154	238
A 21	Mn ₂ O ₄	5	156	233
A 22	Mn ₂ O ₄	10	155	225
A 23	Mn ₂ O ₄	20	157	235
A 24	Mn ₂ O ₄	22	159	265
B 6	MnO ₂	1	153	316
B 7	MnO ₂	5	158	319
B 8	MnO ₂	10	157	320
B 9	MnO ₂	20	158	321

【0041】

【表3】

電池	遷移金属酸化物	遷移金属酸化物の添加%	保存前の内部抵抗 (mΩ)	保存後の内部抵抗 (mΩ)
A 25	CoO	0.5	152	245
A 26	CoO	1	152	217
A 27	CoO	5	154	213
A 28	CoO	10	156	210
A 29	CoO	20	156	215
A 30	CoO	22	157	244

【0042】

【表4】

電池	遷移金属酸化物	遷移金属酸化物の添加%	保存前の内部抵抗 (mΩ)	保存後の内部抵抗 (mΩ)
A 31	TiO	0.5	151	253
A 32	TiO	1	153	222
A 33	TiO	5	156	218
A 34	TiO	10	157	215
A 35	TiO	20	158	220
A 36	TiO	22	158	255
B 10	TiO ₂	1	154	317
B 11	TiO ₂	5	155	318
B 12	TiO ₂	10	156	319
B 13	TiO ₂	20	157	320

【0043】

【表5】

電池	遷移金属酸化物	遷移金属酸化物の添加%	保存前の内部抵抗 (mΩ)	保存後の内部抵抗 (mΩ)
A37	CrO	0.5	153	250
A38	CrO	1	155	220
A39	CrO	5	155	215
A40	CrO	10	156	212
A41	CrO	20	158	217
A42	CrO	22	159	249

【0044】

【表6】

電池	遷移金属酸化物	遷移金属酸化物の添加%	保存前の内部抵抗 (mΩ)	保存後の内部抵抗 (mΩ)
A43	Cu ₂ O	0.5	151	248
A44	Cu ₂ O	1	152	221
A45	Cu ₂ O	5	155	217
A46	Cu ₂ O	10	157	212
A47	Cu ₂ O	20	158	218
A48	Cu ₂ O	22	158	250
B14	CuO	1	153	317
B15	CuO	5	155	320
B16	CuO	10	157	319
B17	CuO	20	158	322

【0045】

【表7】

電池	遷移金属酸化物	遷移金属酸化物の添加%	保存前の内部抵抗 (mΩ)	保存後の内部抵抗 (mΩ)
A49	V ₂ O ₃	0.5	151	245
A50	V ₂ O ₃	1	152	218
A51	V ₂ O ₃	5	155	214
A52	V ₂ O ₃	10	156	209
A53	V ₂ O ₃	20	157	216
A54	V ₂ O ₃	22	158	244
B18	V ₂ O ₅	1	152	319
B19	V ₂ O ₅	5	154	320
B20	V ₂ O ₅	10	155	321
B21	V ₂ O ₅	20	157	321

【0046】

【表8】

電池	遷移金属酸化物	遷移金属酸化物の添加%	保存前の内部抵抗 (mΩ)	保存後の内部抵抗 (mΩ)
A 5 5	NiO	0.5	151	267
A 5 6	NiO	1	152	239
A 5 7	NiO	5	154	233
A 5 8	NiO	10	156	227
A 5 9	NiO	20	157	236
A 6 0	NiO	22	158	268

【0047】表1～表8及び図1～図4に示すように、本発明電池A1～A60は、比較電池B1～B21に比べて、保存後の内部抵抗の上昇が小さく、容量残存率が高い。この事実から、本発明電池A1～A60は比較電池B1～B21に比べて充電状態の電池を高温で保存した場合に保存後に電池特性が低下しにくいことが分かる。また、本発明電池のうち同じ遷移金属酸化物を添加したもの同士を比較すると、本発明電池A2～A5、A8～A11、A14～A17、A20～A23、A26～A29、A32～A35、A38～A41、A44～A47、A50～A53、A56～A59の保存特性が特に優れていることから、リチウム-遷移金属複合酸化物に対する遷移金属酸化物の添加量は1～20重量%が好ましいことが分かる。

【0048】

【発明の効果】本発明電池は、添加せる遷移金属酸化物が非水電解液の溶媒の酸化分解を抑制するので、充電状態の電池を高温で保存した場合に保存後に電池特性が低下しにくい。

【図面の簡単な説明】

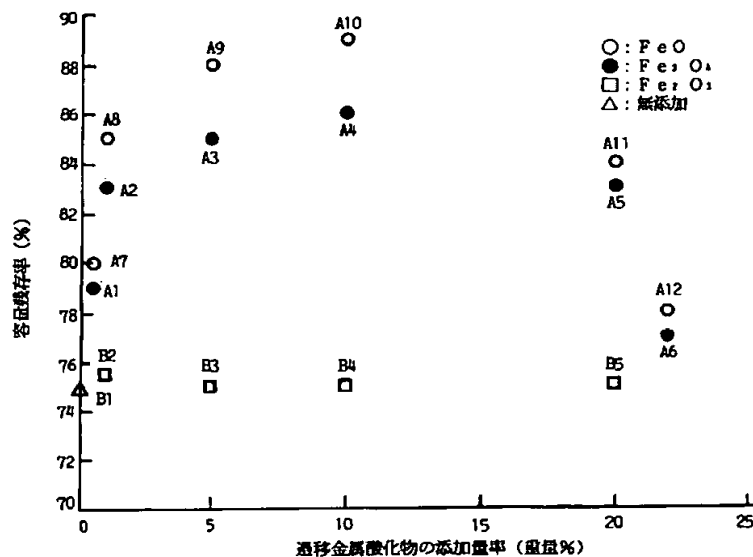
【図1】本発明電池及び比較電池を充電状態で保存した場合の容量残存率を示したグラフである。

【図2】本発明電池及び比較電池を充電状態で保存した場合の容量残存率を示したグラフである。

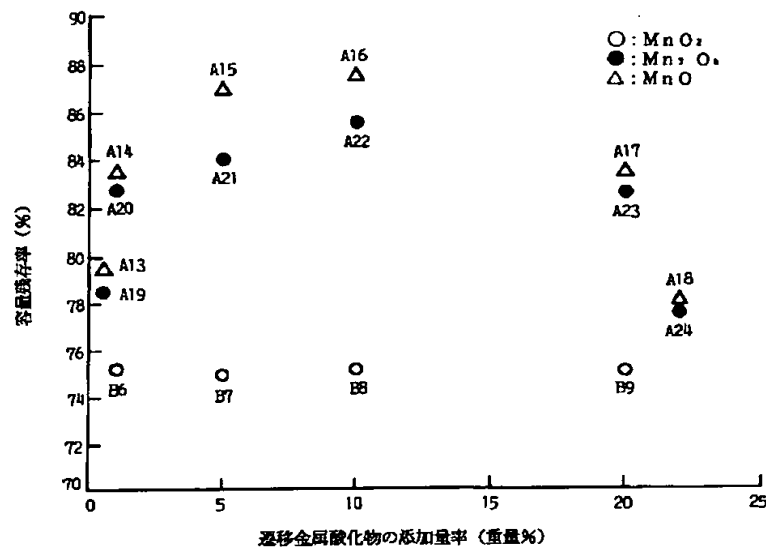
【図3】本発明電池及び比較電池を充電状態で保存した場合の容量残存率を示したグラフである。

【図4】本発明電池及び比較電池を充電状態で保存した場合の容量残存率を示したグラフである。

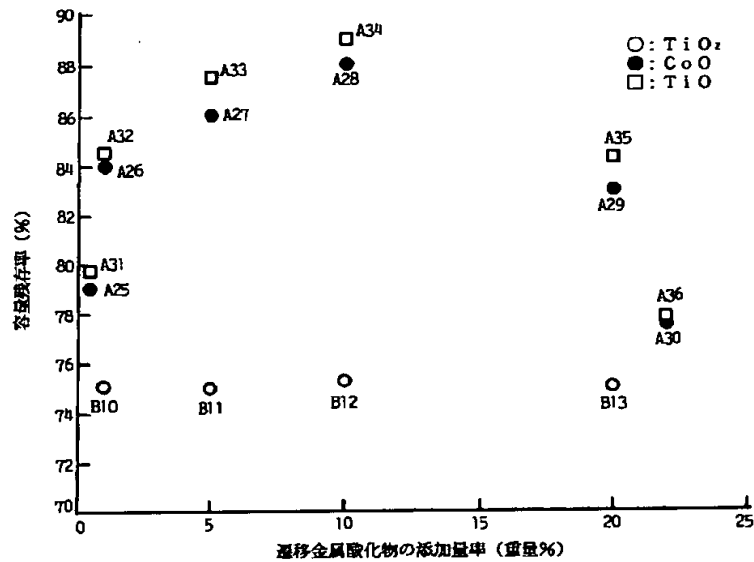
【図1】



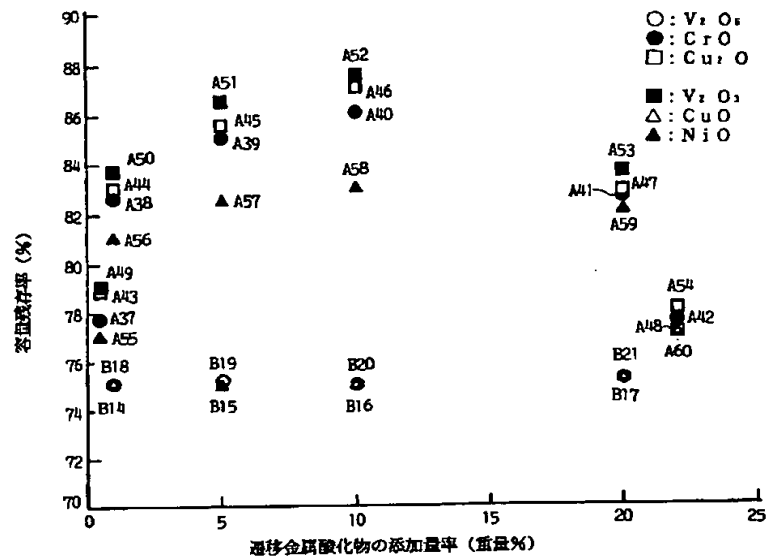
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内